BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

PARA-BROMANILIN'S

UND DES

PROPYL-PHENYLAMIN'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

ADOLPHE ROQUES

AUS PARIS.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Seiner theuren Mutter

in

dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0192

Nach der sogenannten Fittig'schen Reaction, gemäss welcher einfache Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen bei der Behandlung von Natrium in absolut ätherischer Lösung so zersetzt werden, dass aus zwei Molekülen die Halogenatome entzogen werden, und die dadurch gebildeten Kohlenwasserstoffreste zu einem neuen Molekül zusammentreten, war zu erwarten, dass auch, wenn in Halogenverbindungen neben dem Halogen noch eine Amidgruppe vorhanden ist, der gleiche Vorgang stattfinden möchte; so z. B. aus den Halogenverbindungen des Anilins die Benzidine erhalten werden könnten.

Allein die Arbeiten von Schulz und Anschütz (Ber. IX. S. 1398) haben nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf para-Bromanilin in absolut ätherischer Lösung nicht, wie Glaser früher gefunden zu haben glaubte, direkt para-Benzidin entsteht, sondern dass sich durch eine eigenthümliche Reaction Azobenzol bildet.

Schulz und Anschütz (Ber. IX. S. 1804) erklärten sich die Reaction so, dass aus dem para-Bromanilin zunächst je ein Atom Wasserstoff in der Amidgruppe durch Natrium ersetzt werde, dass diese frei

werdenden Wasserstoffatome das Brom eliminiren und an dessen Stelle träten.

Sie gaben für den Verlauf der Reaction folgende Gleichungen:

$$2\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{Br}\right) + 2Na = 2\left(C_6H_4{}^{NHNa}_{Br}\right) + 2H.$$

Dieses Natriumbromanilid setze sich aber sofort mit dem Wasserstoff zu Natriumanilid und Bromwasserstoff um:

$$\left(C_6H_4{}^{NHNa}_{Br}\right) + H_2 = \left(C_6H_4{}^{NHNa}_{H}\right) + HBr$$

und das so entstandene Natriumanilid werde dann durch den Sauerstoff der Luft zu Azobenzol und Natriumhydroxyd oxydirt:

$$2\left(C_6H_4{}^{NHNa}_{H}\right) + O_2 = (C_6H_5N)_2 + (NaOH)_2.$$

Diese Ansicht dürfte jedoch den Thatsachen kaum entsprechen, denn abgesehen davon, dass wie obige Gleichung sofort erkennen lässt, der entwickelte Wasserstoff nur genügen könnte, um die Hälfte des Bromnatriumanilid's zu Natriumanilid zu reduziren, bildet sich das Natriumanilid erst bei höherer Temperatur, während doch bei unserer Reaction die Temperatur in Folge der Anwesenheit von Aether 35° C. nicht übersteigen kann. Ausserdem aber ist der zu einer solchen Oxydation, wie sie die letzte Gleichung annimmt, jedenfalls nöthige, erneute Zutritt der Luft zum Reactionsprodukt durch die den ganzen Kolben erfüllenden Aetherdämpfe eigentlich so gut wie ausgeschlossen.

Eine andere Erklärung für den Verlauf der Reaction ist von Claus gegeben im Anschluss an die Erfahrung

dass Azobenzol auch dann entsteht, wenn der Zutritt von Luft während der ganzen Reaction vollständig ausgeschlossen ist.

Demnach besteht das Wesen des Vorgangs darin, dass das Natrium (ganz entsprechend den einfacheren Umsetzungen) zunächst das Brom zu Bromnatrium bindet, dass aber nun nicht je zwei der dadurch entstandenen einwerthigen Reste

$$C_6H_4{}^{NH_2}$$

sich zu einem Benzidinmolekül vereinigen, sondern dass die Wasserstoffatome einzelner Amidogruppen in die Reaction eintreten, so zwar, dass von vier solchen Resten zwei Amidgruppen ihre Wasserstoffatome an die Stelle der vier Bromatome treten lassen und dass so ein Molekül Azobenzol und zwei Moleküle Anilin entstehen nach der Gleichung:

$$4\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{Br}\right) + 4\,Na = 4\left(C_6H_4{}^{NH_2}\right) + 4\,(NaBr)$$

$$4\left(C_6H_4{}^{NH_2}\right) = \begin{pmatrix} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{pmatrix} + 2\,(C_6H_5NH_2).$$

Dass diese Interpretation in der That die richtige ist, scheint mir dadurch mit aller Sicherheit bewiesen, dass es mir gelungen ist, die Entstehung bedeutender Mengen von Anilin bei dieser Reaction nachzuweisen.

Wenn also die aus dem gebromten Anilin primär entstehenden Reste $C_6H_4NH_2$ nicht vermögen im Entstehungsmoment sich zu Benzidinen zu vereinigen, so war es dem gegenüber interessant, die Frage zu verfol-

gen, wie denn, wenn gleichzeitig andere Reste, Alkyle, neben den Anilinresten in Freiheit gesetzt würden, diese verschiedenen Reste sich gegen einander verhielten.

Da über diese Reaction noch nichts bekannt ist, so übernahm ich es mit Freuden auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus, den Verlauf derselben zu studiren.

Darstellung des para-Bromanilin's.

Zur Beantwortung der im Vorstehenden erläuterten theoretischen Fragen habe ich mich für sämmtliche Experimente des para-Bromanilins bedient. Zu diesem Zweck war es nöthig, grössere Mengen dieses Körpers zu erhalten und es sei mir erlaubt, zunächst Einiges über die Erfahrungen, welche ich bei der Darstellung im Grossen gemacht habe, mitzutheilen.

Das para-Bromanilin wurde zuerst dargestellt von Hofmann (Ann. 53, Seite 42) durch Destillation von Bromisatin mit Kalilauge. Diese Bildungsweise ist von hohem theoretischen Interesse, jedoch eignet sie sich nicht zur Darstellung im Grossen.

Ebenso fand ich die von Mills (Ann. 121, 282) angegebene Methode nicht besonders vortheilhaft:

Derselbe liess Bromwasser auf in Wasser suspendirtes Acetanilid einwirken. Es bildet sich hierbei zum grössten Theil para-Bromacetanilid, jedoch auch Di-, Tri- und Tetrabromverbindungen, deren Trennung eine nicht sehr einfache ist.

Um para-Bromanilin nach dieser Vorschrift zu gewinnen, stellte ich zuerst Acetanilid dar. Man erhält dasselbe, indem man eine berechnete Menge von Eisessig auf Anilin 6—8 Stunden in einem Kolben mit Rückflusskühler einwirken lässt. Das dickflüssige oder auch feste Produkt kocht man behufs Trennung von den entstandenen Schmieren mit viel Wasser auf und filtrirt. Das in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Acetanilid scheidet sich beim Erkalten aus der wässrigen Lösung in weissen Schuppen aus. Dasselbe wird filtrirt, getrocknet, worauf man es zur vollständigen Reinigung nochmals aus einer Retorte destillirt. Das so erhaltene Produkt zeigte den richtigen Schmelzpunkt bei 112° C. und siedete fast constant bei 295° C.

Das Acetanilid wird fein zerrieben und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. In diesen Brei lässt man unter Umrühren eine berechnete Menge Brom in wässriger Lösung durch einen Scheidetrichter in einem feinen Strahl einfliessen. Die bromirte Acetverbindung wird abfiltrirt, getrocknet und mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge verseift. Die Entacetylirung dauert ungefähr 4—5 Stunden, darauf wird der Alkohol abdestillirt und das Produkt mit Wasserdämpfen behandelt. Allerdings erhält man auf diese Weise para-Bromanilin, allein es ist die Ausbeute im Vergleich zur umständlichen Operation eine sehr geringe.

Ich sah daher bei allen spätern Darstellungen von dieser Methode ab, und verschaffte mir mein Ausgangsmaterial nach der von Hübner und Alsberg (Ann 156, S. 311) empfohlenen Darstellungsweise.

Hübner und Alsberg reducirten para-Nitrobrombenzol mit Zinn und Salzsäure und destillirten das gebildete Zinnchlorid Doppelsalz mit Kalilauge.

Lässt man auf Brombenzol ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und krystallisirter Schwefelsäure zu gleichen Theilen einwirken, so entstehen zwei isomere Nitrobrombenzole: ortho- und para-Nitrobrombenzol, und zwar das letztere in grösserer Menge. Die Reaction ist eine ziemlich stürmische, es ist daher nöthig, dieselbe in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler einzuleiten, um einen Verlust an Brombenzol zu vermeiden. Ist die Reaction beendet und der Kolbeninhalt abgekühlt, so scheidet sich das Gemenge von ortho- und para-Nitrobrombenzol als feste Krystallmasse aus. Zur Trennung der beiden Isomeren wäscht man das feste Gemisch mit Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt und kocht es nach dem Trocknen mit Alkohol aus. In der Wärme löst sich Alles vollkommen auf, beim Abkühlen scheidet sich jedoch das in kaltem Alkohol fast unlösliche para-Nitrobrombenzol aus, während die Orthoverbindung gelöst bleibt. Der Krystallbrei wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit kaltem Alkohol gewaschen.

Das so erhaltene para-Nitrobrombenzol ist von blendend weisser Farbe und zeigt den richtigen Schmelzpunkt bei 126° C.

Zur Ueberführung desselben in Bromanilin wird es in einem geräumigen Kolben mit Zinn und conc. Salzsäure erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt eine lebhafte Reaction ein, wobei, wenn der Kolben nicht gross genug gewählt ist, leicht Verluste durch Herausspritzen ent-

stehen. Sobald alles Nitrobrombenzol sich zu dem $SnCl_2$ Doppelsalz gelöst hat, wird die Lösung mit Kalilauge zersetzt und mit Wasserdämpfen destillirt.

Aus dem Wasser scheidet sich das Bromanilin als weisse krystallinische Masse aus. Da das Filtriren der ziemlich beträchtlichen Wassermengen zu mühselig ist, so schüttelt man sie am besten mit Aether aus: Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann das Parabromanilin in grossen Octaedern krystallisirt.

Dasselbe ist gewöhnlich etwas gelb oder röthlich gefärbt, doch zeigt es auch so den constanten Schmelzpunkt bei 66° C.

War auch die Ausbeute an para-Bromanilin nach dieser Weise lange nicht die theoretische, so war sie doch eine weit bessere als nach der Methode von Mills.

Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von para-Bromanilin.

Wie oben erwähnt, gibt Glaser an, durch die Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von para-Bromanilin para-Benzidin erhalten zu haben.

Anschütz und Schulz (Ber. IX. S. 1398) wiesen nach, dass nicht direkt Benzidin gebildet werde, sondern dass dieses erst secundär entsteht, indem das zuerst gebildete Azobenzol zur Hydrazoverbindung reducirt wird und die letztere sich dann zu Benzidin umlagert.

Anschütz und Schulz geben für die Bildung des Azobenzols die oben erwähnte Erklärung, wonach sich zuerst bei der Einwirkung von Natrium auf Bromanilin Natriumanilid bilde, das dann durch den Sauerstoff der Luft zu Azobenzol und Natriumhydroxyd oxydirt werde. Als Beweis für ihre Theorie führen sie Versuche an, die sie mit Natriumanilid ausgeführt hatten: Leiteten sie durch Natriumanilid mehrere Tage Luft, so konnten sie in dem Reactionsprodukt allerdings Azobenzol nachweisen, während zugleich Natriumhydroxyd gebildet wurde. Es ist aber bekannt, dass Azobenzol durch die Einwirkung von Natrium auf Bromanilin auch dann entsteht, wenn der Zutritt der Luft zu dem Reactionsprodukt vollständig aus-

geschlossen ist; und demnach kann der Verlauf der Reaction nur der von Claus angegebene, oben erwähnte sein, nach welchem neben einem Molekül Azobenzol zugleich zwei Moleküle Anilin entstehen müssen. Und die ganze Frage erledigt sich definitiv und ganz einfach, wenn es gelingt das Anilin in dem Reactionsprodukt nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wurden 10 Gramm para-Bromanilin in ungefähr der doppelten Menge absoluten Aethers, der lange Zeit über blankem Natrium gestanden hatte, gelöst und am Rückflusskühler mit einem grossen Ueberschuss von blankem feingeschnittenem Natrium auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit überzieht sich das Natrium mit einer braunen Schmiere und es scheidet sich eine ziemliche Menge von Bromnatrium aus, ausserdem bilden sich Schmieren in beträchtlicher Menge. Nach ungefähr 36stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaction anscheinend beendet, d. h. frisch hinzugethanes Natrium veränderte sich kaum mehr.

Die ätherische Lösung wurde abgegossen und der Rückstand mehrere Male mit Aether ausgewaschen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt aus der ätherischen Lösung eine braunrothe Schmiere: In derselben war zu vermuthen Azobenzol, Anilin und etwa unangegriffenes Bromanilin. Es war daher das einfachste Mittel zur Trennung die Ueberführung der Basen in die salzsauren Salze und Destilliren der ganzen Masse mit Wasserdämpfen; mit denselben ging eine rothe Flüssigkeit über, die in Alkohol gelöst und wieder verdunstet rothe Krystalle hinterliess, welche unter dem Mikroscop die

charakteristische Form und Färbung des Azobenzols zeigten.

Die salzsaure Lösung der Basen wurde nun zur nähern Untersuchung mit Kalilauge gefällt und mit Wasserdämpfen destillirt, wobei mit denselben eine gelbe Flüssigkeit überging. Da dieselbe höchst wahrscheinlich Anilin war, so schüttelte ich das Destillationswasser mit Aether aus, verjagte den Aether und versuchte den Siedepunkt der Flüssigkeit zu bestimmen.

Bei ungefähr 180° C. ging eine kleine Menge des Oels über, dann begann aber plötzlich die Flüssigkeit stark zu stossen, wobei sie sich unter Violettfärbung zersetzte. — Das Thermometer stieg dabei auf 245° C.

Diese Erscheinung wies darauf hin, dass die Einwirkung des Natrium keine vollständige gewesen war und dass noch unverändertes para-Bromanilin sich in dem Oel aufgelöst befand. (Fittig beobachtete, dass para-Bromanilin beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Färbung sich zersetzt). Die Anwesenheit desselben liess sich in der That in der gewöhnlichen Weise (Glühen mit Kalk, Fällen der salpetersauren Lösung mit Silber) nachweisen.

Dass noch unverändertes para-Bromanilin zugegen war, schien mir am einfachsten dadurch erklärlich, dass die Lösung eine zu concentrirte gewesen war, so dass, als sich Schmieren zu bilden begannen, dieselben noch unangegriffenes Bromanilin vor der Einwirkung des Natriums schützten.

Ich stellte daher einen zweiten Versuch mit einer verdünnteren Lösung an.

Diesmal wurden wieder 10 Gr. para-Bromanilin verwendet, doch löste ich dieselben in ungefähr 35 Gr. absoluten Aether auf und erhitzte diese Lösung mit Natrium 48 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Darauf wurde wieder der Rückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgedampft, die dabei hinterbliebene schmierige braune Masse mit Salzsäure durchgeschüttelt und das gebildete Azobenzol mit Wasserdampfen übergetrieben. Der Rückstand wurde mit Kalilauge übersättigt und die alkalische Lösung im Dampfstrom zur Destillation gebracht, wobei ein gelbliches Oel erhalten wurde. Dasselbe wurde durch Aufnehmen in Aether nochmals gereinigt und ergab nun nach dem Entwässern mit Chlorcalcium den constanten Siedepunkt 180—182° C.: vollkommen bromfrei zeigte es den Geruch und alle Eigenschaften des Anilin's.

Im Ganzen konnte ich aus der Verarbeitung von 10 Grm.-Bromanilin durchschnittlich 2 Grm. reines Anilin isoliren. Da sich auf 10 Grm. Bromanilin nach der Gleichung:

$$4(C_6H_6BrN) + 4Na = (C_6H_5N)_2 + (C_6H_7N)_2 + 4NaBr$$

2,7 Grm. Anilin theoretisch berechnen, so ist wohl in Berücksichtigung der stets eintretenden Zersetzung und der beim Reinigen des Anilin's unvermeidlichen Verluste, hiermit auf das schlagendste der Beweis geliefert, dass zur Bildung von Azobenzol aus Bromanilin durchaus nicht ein öfteres Einwirken von Luft nöthig ist, sondern dass die Umsetzung sich nach der von Claus gegebenen Interpretation vollzieht.

Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von para-Bromanilin und Propylbromid in ätherischer Lösung.

Wie in der Einleitung hervorgehoben, war die Frage interessant, ob — wenn gleichzeitig mit dem Rest $C_6H_4...NH_2$ andere Reste (z. B. Alkylreste) in statu nascendi zusammengebracht werden, die Addition dieser gelingen möchte.

So würde aus dem para-Bromanilin und Propylbromid die Entstehung von para-Cumidin zu erwarten sein und es war zu hoffen, dass in dieser Reaction überhaupt eine allgemeine Methode gefunden wäre zur Synthese der Homologen des Anilins, deren Structur in Betreff der Stellung der Seitenkette zum Amidrest durch die Synthese selbst gegeben wäre.

Die Reaction müsste also folgenden Verlauf nehmen:

$$C_6H_4\overset{(4)}{\underset{Br}{\overset{NH_2}{}}} + C_3H_7Br + Na_2 = C_6H_4\overset{(4)}{\underset{C_3H_7}{\overset{NH_2}{}}} + 2(NaBr).$$

Es müsste sich demnach aus para-Bromanilin und Propylbromid para-Cumidin bilden.

1. Versuch.

10 Grm. para-Bromanilin wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Propylbromid in absoluten Aether gelöst

und diese Lösung am Rückflusskühler mit einem grossen Ueberschuss von feingeschnittenem blanken Natrium auf dem Wasserbade erhitzt. Noch ehe das Wasser die Siedetemperatur des Aethers erreicht hatte, trat eine lebhafte Reaction ein, der Aether begann zu sieden und es schied sich auf dem Boden des Kölbchens eine ziemliche Menge von Bromnatrium aus. Nachdem diese erste Reaction vorüber war, setzte ich frisches Natrium hinzu und erwärmte noch ungefähr 6 Stunden lang. Darauf wurde die ätherische Lösung von dem gebildeten Bromnatrium abgegossen, der Rückstand noch mehrmals mit Aether nachgewaschen und die ätherische Lösung destillirt. Nachdem der Aether übergegangen war, blieb die Temperatur einige Zeit constant auf 76° C., dem Siedepunkt des Hexans. — Von da stieg dann der Quecksilberfaden nach einiger Zeit rapid bis auf 210° C., und nun destillirte zwischen 210—214° C. unter theilweiser Zersetzung ein gelbbraunes Oel über. Obgleich dasselbe mehrfach fractionirt wurde, konnte doch kein constanter Siedepunkt erhalten werden, auch trat bei jeder neuen Destillation wieder eine theilweise Zersetzung unter Violetfärbung ein.

Offenbar war nach den früheren Erfahrungen dies Verhalten auf den Umstand zurückzuführen, dass unter den beschriebenen Versuchsbedingungen keine vollständige Umsetzung erzielt worden war, sondern in dem erhaltenen basischen Oel noch unverändertes Bromanilin vorhanden war. Diese Vermuthung bestätigte sich sofort durch eine Prüfung des Oels auf Brom.

Es wurde daher eine zweite Portion in Reaction gebracht, so dass die Mengen von Bromanilin und Pro-

pylbromid dieselben wie im ersten Versuch blieben, die Menge des verdünnenden Aethers jedoch eine bedeutend grössere war. (Das Verhältniss von Bromanilin zu Aether nahm ich ungefähr 1 : 3, bei dem vorhergehenden Versuch war es ungefähr 1 : $1^1/_2$ – 2.)

Die Lösung wurde wie beim ersten Versuche mit einem grossen Ueberschuss von Natrium versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Wieder trat nach einiger Zeit Reaction unter Bromnatrium-Abscheidung ein, und erwärmte ich die Lösung zwei Tage lang unter häufigem Zusatz von frischem blankem Natrium. Nachdem frisches Natrium nicht mehr angegriffen wurde, goss ich den Aether ab, wusch mit Aether nach und destillirte. Diesmal zeigte das Produkt einen weit constanteren Siedepunkt, indem der grösste Theil als ein gelbliches Oel bei 210 — 220° C. unzersetzt überging.

Als eine Probe des Destillats mit Kalk geglüht, die geglühte Masse in Salpetersäure gelöst und diese Lösung sodann mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt wurde, konnte kaum eine Fällung wahrgenommen werden, so dass dieses Präparat als frei von Brom sich ergab.

Um zu prüfen, ob die entstandene Base eine primäre sei, stellte ich folgende vorläufige Versuche an:

Einige Tropfen derselben wurden in Alkohol gelöst, darauf mit Chloroform versetzt und mit alkoholischer Kalilauge erhitzt: Sofort konnte man den charakteristischen Carbylamingeruch auf's deutlichste wahrnehmen.

Eine andere Menge des Oels wurde mit Schwefelkohlenstoff einige Tage am Rückflusskühler erhitzt. Nach

einiger Zeit entwickelte sich Schwefelwasserstoff und es hinterblieb beim Verjagen des Schwefelkohlenstoffs allerdings nur in auffallend geringer Menge ein weisser krystallinischer Körper, anscheinend ein Sulfoharnstoff.

Durch diese beiden für die primären Amine so charakteristischen Reactionen schien es unzweifelhaft, dass die entstandene Base wirklich die gesuchte, ein Cumidin sei.

Eine von der Base gemachte Elementaranalyse ergab jedoch folgende Zahlen:

Angewandte Substanz = 0,194 Grm.

Gefunden CO_2 = 0,5545 Grm.

C = 0,1512 Grm. = 77,9%.

Gefunden H_2O = 0,1977 Grm.

H = 11,3%

welche mit der Zusammensetzung des Cumidin's durchaus nicht harmoniren, da sich für dessen Formel $C_9H_{13}N$ berechnet:

C = 80,0 %
H = 9,63 „
N = 10,37 „

Zur Erklärung der auffallenden, bei der oben gegebenen Analyse erhaltenen Zahlen führt nun wohl am einfachsten die Annahme, dass ich es in dem untersuchten Präparat noch nicht mit einer reinen Substanz zu thun hatte, sondern dass dieselbe noch Beimengungen, wahrscheinlich von Anilin, welche aus der Azobenzolreaction als Nebenproduct entstanden war, zum Theil auch von nicht nachweisbaren Spuren von Bromanilin enthielt.

Um sicher ein vollständig reines Produkt zu erhalten, stellte ich mir zunächst die Base in grösserem Maasse dar und wandte bei der Darstellung, um die unliebsame Nebenreaction von Natrium auf Bromanilin allein, in Folge deren Anilin und Azobenzol gebildet werden, möglichst zu vermeiden, einen grösseren Ueberschuss von Propylbromid an.

Zur Trennung der Base von den Verunreinigungen verfuhr ich folgendermassen:

In der Voraussetzung, dass das Anilin als stärkere Base grössere Neigung zur Salzbildung haben möchte, als die neu erhaltene Base, wurde das Oel in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Natronlauge wieder, aber unvollständig gefällt. Das gefällte Oel wurde abermals in Salzsäure gelöst wieder unvollständig gefällt und diese fractionirten Fällungen einige Male wiederholt. Die Folge davon war, dass in der That alles Anilin als Salz in Lösung ging, während die Base rein ausgeschieden wurde.

Dieselbe wurde in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergegangene beinahe farblose Oel wurde von dem Wasser vermittelst Scheidetrichters getrennt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt. Die ganze Masse des Oels ging unzersetzt bei 213° C. (uncorr.) über.

Von dieser gereinigten Substanz ausgeführte Elementaranalysen ergaben folgende Daten:

I. Angewandte Substanz = 0,1784 Grm.

Gefunden CO_2 = 0,5222 Grm. = C = 0,1424 Grm.

= 79,83%.

Berechnet auf $C_9H_{13}N$ = C = 80%.

II. Angewandte Substanz = 0,3242 Grm.

Gefunden CO_2 = 0,9530 Grm. = C = 0,2599 Grm.

C = 80,18%.

Gefunden H_2O = 0.2924 Grm. = H_2 = 0,03236 Grm.

H = 9,98%.

Berechnet H = 9,63%.

Ich hatte jetzt offenbar ein reines Produkt von der gesuchten Zusammensetzung vor mir; Und als ich nun die Reactionen mit Chloroform und Kalilauge einerseits, die mit Schwefelkohlenstoff andererseits mit der gereinigten Substanz wiederholte, da zeigte sich das Verhalten derselben als ein ganz anderes: Mit Chloroform gab sie keine Carbylaminreaction und trotz mehrtägigen Erhitzens mit Schwefelkohlenstoff erhielt ich beim Verdunsten derselben keine krystallinische Verbindung mehr, sondern es hinterblieb die unveränderte Base. Es kann demnach die Base keine primäre sein, und die vorher erhaltene Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und die Reaction mit Chloroform rührte nur von der Verunreinigung derselben mit Anilin her.

Da jedoch die erhaltene Verbindung genau die procentische Zusammensetzung des Cumidin's hat, so bleibt nur die eine Möglichkeit, dass sie eine secundäre Base ist, also Monopropylanilin.

Die Entstehung dieser secundären Base durch die Einwirkung von Natrium auf Bromanilin und Propylbromid muss nun von ganz besonderem Interesse erscheinen, denn sie lässt sich nur so erklären, dass nicht die durch Bildung von Bromnatrium frei werden-

den Reste $C_6H_4...NH_2$ und C_3H_7 in dem Momente, wo sie frei werden, mit ihren Kohlenstoff-Valenzen zusammentreten, sondern dass in den $C_6H_4...NH_2$-Resten sofort bei ihrem Freiwerden die Umlagerung eines Amidwasserstoffatoms erfolgt, und dass dann erst der Rest C_3H_7 an die Stelle des Wasserstoffatoms in die Amidgruppe tritt.

Dieser ganze Vorgang muss allerdings auf den ersten Blick so auffallend erscheinen, dass ich es nicht wagen würde, aus diesen Versuchen allein obige Erklärung für den Verlauf der Reaction zu geben, jedoch analoge Versuche, die Herr Sternberg anstellte, ergaben dasselbe Resultat: Derselbe erhielt aus Bromparatoluidin, Jodmethyl und Natrium das secundäre Methylparatoluidin.

Darstellung des Propylphenylamin's.

Da das Propylanilin meines Wissens noch nicht untersucht, überhaupt noch nicht bekannt ist, so habe ich — vornehmlich um die Identität der aus Parabromanilin dargestellten Base mit demselben ausser Zweifel zu stellen — diese Verbindung nach der gewöhnlichen Hofmann'schen Methode dargestellt.

Sie beruht darauf, dass sobald ein Alkylbromid mit Anilin zusammen kommt, sich einfach das Alkylhaloid mit dem Anilin zu dem bromwasserstoffsauren Salz der secundären Base vereinigt: Je nachdem Anilin im Ueberschuss vorhanden ist, kann sich auch bromwasserstoffsaures Anilin und die freie Base bilden. Auf diese Weise sind von Hofmann und Anderen eine Reihe von Basen dargestellt worden: So z. B. Methyl-, Aethyl-, Amyl-Anilin.

Da sich jedoch in der Literatur Angaben von einem Normalpropylanilin nicht finden, so gebe ich im Folgenden kurz den von mir zur Darstellung desselben eingeschlagenen Weg an.

Um Propylphenylamin zu erhalten, schlug ich zwei Wege ein.

Bei dem ersten liess ich gleiche Moleküle Propylbromid und Anilin, bei dem zweiten 2 Moleküle Anilin auf 1 Molekül Propylbromid einwirken.

I. Versuch.

9 Grm. Anilin und 12 Grm. Normalpropylbromid werden in einem Reagenzrohr gemischt. Nach einiger Zeit scheiden sich schön ausgebildete Krystalle von Bromwasserstoffsaurem Propylanilin an den Wänden des Gefässes aus. Nachdem das Gemenge einige Tage gestanden hatte, wurde es mit Kalilauge behandelt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde dann mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung von dem Wasser durch Scheidetrichter getrennt und destillirt. Nachdem aller Aether übergegangen, stieg die Temperatur auf 71° C., den Siedepunkt des Propylbromids: ein Beweis, dass die Umsetzung keine vollständige war: Ich musste demnach auch einen Theil des Anilins unangegriffen wieder gewinnen. In der That blieb der Quecksilberfaden einige Zeit auf 182° C. stehen. Als ich nun weiter erhitzte, stieg das Thermometer auf 209° C. Von 209—213° C. ging eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch der auf andere Art erhaltenen Base über.

Von dieser Substanz erhielt ich nach dieser Methode nur ungefähr 3 Grm. Ausbeute, also eine weit geringere als die theoretische.

Dies rührt daher, dass die Addition des Propylbromids zu Anilin keine glatte ist, sondern dass nebenbei bromwasserstoffsaures Anilin gebildet wird, und sowohl

Anilin als auch Propylbromid unzersetzt im Reactionsgemenge blieben. Ausserdem ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass etwa entstandene freie secundäre Base sich mit einem zweiten Molekül Propylbromid zu dem bromwasserstoffsauren Salz einer tertiären Base, des Dipropylanilins verbindet.

Da hierdurch die Ausbeute an secundärer Base wesentlich verringert wird, so versuchte ich die Base nach der anderen oben angegebenen Weise zu gewinnen in der Hoffnung, auf diese Art eine bessere Ausbeute zu erzielen.

II. Versuch.

18 Grm. Anilin (2 Moleküle) und 12 Grm. Propylbromid (1 Molekül) wurden in einem Kölbchen etwas erwärmt und dann einige Tage ruhig stehen gelassen. Es schieden sich wie bei dem ersten Versuch schön ausgebildete Krystalle eines bromwasserstoffsauren Salzes aus, wahrscheinlich von bromwasserstoffsaurem Anilin. Die überstehende Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und destillirt. Nachdem Propylbromid und Anilin übergegangen waren, stieg das Thermometer auf 190 bis 195° C. Bei dieser Temperatur ging fast der ganze Kolbeninhalt über, und erst als so ziemlich die ganze Masse destillirt war, stieg der Quecksilberfaden, ohne jedoch auf 213° C., dem Siedepunkt der secundären Base stehen zu bleiben. Im Kölbchen hinterbleibt eine geringe Menge eines festen Körpers.

Obgleich das Produkt mehreremale fractionirt wurde, erzielte ich keinen höheren Siedepunkt als 155° C. Offen-

bar repräsentirt das bei dieser Temperatur siedende Präparat ein Gemenge von Anilin und der secundären Base, das durch fractionirte Destillation nicht zu trennen ist.

Um aus diesem Gemenge die reine Base zu gewinnen, schlug ich folgenden Weg ein: Das Gemenge wurde mit einem Ueberschuss von Eisessig versetzt und mehrere Stunden am aufrechtstehenden Kühler erhitzt. Hierbei geht das Anilin in Acetanilid über, während die Base unangegriffen bleibt oder doch höchstens ein essigsaures Salz bildet. Hierauf wird das Reactionsprodukt mit Wasser, dem zur Zersetzung etwa gebildeten essigsauren Salzes Ammoniak zugesetzt ist, so lange ausgekocht, bis alles Acetanilid gelöst ist.

Das Propylanilin hinterbleibt als gelb-braunes Oel, das zunächst destillirt den Siedepunkt 210—220° C. zeigte. Nach mehrfachem Fractioniren ging fast die ganze Menge bei 213° C. schwachgelb gefärbt über.

Das so erhaltene Produkt hat ein spec. Gew. von 0,941 bei 10° C.

Wie alle Anilinbasen bräunt es sich beim längern Stehen.

Acetylpropylphenylamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 Grm. Substanz mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Zusammengiessen der Flüssigkeit erwärmt sich das Gemenge stark und nimmt nach und nach eine grünliche Färbung an.

Um die Acetverbindung von dem Ueberschuss von Eisessig zu trennen, wurde die Lösung mit ammoniakalischem Wasser ausgefällt, und das ausgeschiedene Oel vom Wasser mittelst Scheidetrichter getrennt.

Beim Destilliren stieg der Quecksilber-Faden sofort und blieb constant auf 254° C. stehen. Dabei geht ein gelbes Destillat über, das bald in der Vorlage fest wird. Die Acetverbindung ist in Wasser nicht löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in grossen, schön ausgebildeten sechsseitigen Tafeln. Nach zweimaligem Umkrystallisiren zeigten dieselben den Schmelzpunkt 56° C. (uncorr.).

Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz = 0,2150 Grm.

CO_2 = 0,5875 Grm.

C = 1,6023 Grm. = **74,53**%.

H_2O = 0,169 Grm. = 0,0188 Grm. H

H = 8,73%.

Berechnet auf $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_7 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}$ N

C = 74,58%
H = 8,47 „

Propylphenylnitrosamin. $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_7 \\ NO \end{matrix}\right\}$ N.

Diese für die sekundären Amine so charakteristische Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Die Base wurde in wenig Salzsäure gelöst, so dass die Lösung schwach sauer reagirte, und in diese nicht zu concentrirte Lösung des salzsauren Salzes wurde langsam reines salpetrigsaures Kali eingetragen, bis keine Reaction mehr stattfand. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit hatte sich ein gelbbraunes Oel abgeschieden. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers mehrere Male mit Wasserdämpfen destillirt. Mit demselben geht das Nitrosamin als gelbbraunes Oel über: Dasselbe ist nicht für sich destillirbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung.

Einige Tropfen des Oels mit einer Lösung von Phenol in concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, gaben sofort die charakteristische blaue Färbung der Nitrosamine.

Salze des Propylphenylamins.

Salzsaures Salz.

Uebergiesst man das Propylanilin mit Salzsäure, so löst es sich in derselben unter Erwärmen klar auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure schöne Krystalle des salzsauren Salzes aus.

Dasselbe bildet Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und sich beim Stehen an der Luft röthen.

Die Krystalle schmelzen unzersetzt bei 150° C. Das salzsaure Salz bildet sich ebenfalls beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Daten:

0,4711 Grm. Substanz gaben 0,3862 Grm. AgCl = 0,0955 Grm. Cl = 20,27% Cl.

Berechnet auf $C_9H_{14}NCl$: 20,69% Cl.

Oxalsaures Salz.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung der Base eine ätherische Oxalsäurelösung, so scheidet sich sofort das oxalsaure Propylanilin in weissen mikroscopischen Nädelchen aus.

Dieses Salz löst sich leicht in Alkohol und Wasser und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in grossen Tafeln. Es schmilzt unzersetzt bei 152° C.

Schwefelsaures Salz.

Propyl-Phenylamin löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht und unter gelindem Erwärmen auf. Aus dieser Lösung scheiden sich erst nach langem Stehen unter dem Exsiccator feine weisse Nädelchen aus. Allein dieselben sind von der umgehenden syrupartigen Mutterlauge nicht zu trennen. Ich versuchte daher dieses Salz auf andere Weise darzustellen. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung der Base in absolutem Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung schwach sauer reagirte. Darauf wurde die alkoholische Lösung mit dem 20fachen Volumen absoluten Aethers versetzt. Es schied sich ein weisser flockiger Körper aus, der aber nach kurzer Zeit sich in ein Oel verwandelte. Dieses Oel war trotz aller Versuche nicht in einen festen Zustand zu bringen.

Ebenso war es nicht möglich ein salpetersaures Salz zu erhalten. Neutralisirt man eine absolut alkoholische Lösung der Base mit Salpetersäure und versetzt die Lösung mit Aether, so scheidet sich kein fester Körper aus.

Auch durch direktes Zusammenbringen von Propylanilin mit Salpetersäure wird kein krystallinisches Produkt erhalten.

Platindoppelsalz.

Fügt man zu einer schwach sauren Auflösung der Base in Salzsäure einige Tropfen Platinchlorid, so schei-

det sich sofort ein gelber Niederschlag aus. Derselbe bleibt jedoch nicht lange unverändert, sondern verwandelt sich nach ganz kurzer Zeit in eine gelbbraune gallertartige Masse, die dann wieder beim Stehen an der Luft zu einer grünen Schmiere wird. Filtrirt man auch sofort den Niederschlag ab, so zersetzt sich derselbe doch nach ganz kurzer Zeit.

Ebenso führten Versuche, das Doppelsalz aus alkoholischer Lösung durch Fällen mit Aether zu gewinnen, zu keinem Resultat. Ich sah daher von weiteren Versuchen zur Darstellung desselben ab.

Jodwismuthdoppelsalz.

Um zu erfahren, ob das Propyl-Phenylamin überhaupt nicht im Stande ist Doppelsalze zu bilden, versuchte ich die Darstellung des Jodwismuth-Doppelsalzes. Kraut empfiehlt zu Gewinnung dieser Verbindung folgende Methode.

Derselbe versetzt eine 5procentige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit einer Jodwismuth-Jodkalium-Lösung, die nach folgender Vorschrift bereitet wird.

80 Grm. basisch salpetersaures Wismuth werden in 200$^{ccm.}$ Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 gelöst und mit einer Lösung von 272 Grm. Jodkalium in wenig Wasser zusammengebracht. Darauf wird die Lösung zur Trennung vom gebildeten Salpeter einige Zeit in eine Kältemischung gestellt und nach dem Abgiessen vom Salpeter auf 1 Liter aufgefüllt.

Die so erhaltene Lösung hat eine tief rothe Fär-

bung und muss, um Zersetzung zu vermeiden, im Dunkeln aufbewahrt werden.

Versetzt man eine Lösung des Propylanilins in Jodwasserstoffsäure mit obiger Jodwismuthlösung, so scheidet sich sofort ein hellrother pulveriger Körper aus, der sich jedoch sofort in eine dunkelrothe Schmiere verwandelt. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol. Diese alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten wiederum den Körper als Schmiere. Versetzt man dagegen die Lösung mit viel Wasser, so scheidet sich die Verbindung als schönes hellrothes Pulver aus, das sich unter dem Mikroscop als krystallinisch erweist.

In dieser Form ist das Doppelsalz vollständig haltbar.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt, an dieser Stelle meinen Dank für die mir stets gewährte Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.